

Preliminary communication

UMSETZUNG VON P₄ MIT (η⁵-C₅H₅)(CO)₂Mo≡Mo(CO)₂(η⁵-C₅H₅) ZU DEN TETRAEDRISCHEN MOLYBDÄNKOMPLEXEN P_n[Mo(CO)₂(η⁵-C₅H₅)]_{4-n} (n = 2, 3)

O.J. SCHERER*, H. SITZMANN und G. WOLMERSHÄUSER*

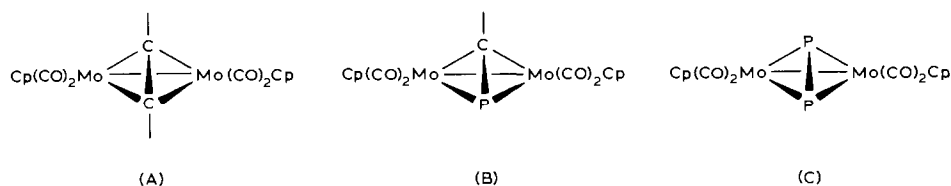
*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse,
 D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 8. März 1984)

Summary

Interaction of (η⁵-C₅H₅)₂Mo₂(CO)₄ (I) with P₄ affords the tetrahedral molybdenum complexes P_n[Mo(CO)₂(η⁵-C₅H₅)]_{4-n} (II, n = 3 and III, n = 2). The structure of III has been elucidated by X-ray analysis.

Synthese und Studium der Reaktivität von Komplexen mit Metall—Metall-Mehrfachbindungen sind von aktuellem Interesse [1,2].



So wie A aus (η⁵-C₅H₅)₂Mo₂(CO)₄ (I) und Alkinen [3], B aus I und z.B. Me₃C—C≡P [4] herstellbar sind, bildet I mit P₄ unter drastischeren Reaktionsbedingungen nach Gl. 1 das fehlende Glied C, den tetraedrischen Molybdän-μ,η²-P₂-Komplex III [12] in ca. 20% Ausbeute neben ca. 2% des η³-P₃-Komplexes II. Gleichzeitig entstehen grössere Mengen eines Polymeren, dessen Zusammensetzung bisher nicht geklärt werden konnte.

III bildet, umkristallisiert aus Heptan, orange bis rote Kristalle; II kristallisiert aus Pentan in Form gelber Kristalle, deren bisherige Qualität ungeeignet für eine Kristallstrukturanalyse war. Beide Komplexe können kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden.

*Röntgenstrukturanalyse.

davon beobachtet ($F_o^2 \geq 2.0\sigma(F_o^2)$) 1315, $R = 0.021$, $R_w(F) = 0.021$. III besitzt eine kristallographisch bedingte C2-Achse (siehe auch Fig. 1).

Vergleicht man die Kristallstrukturdaten von III mit denen von $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$ (IV) $\text{P-P } 2.019(9) \text{ \AA}$ [8], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-Me}_3\text{CCP})]$ ($\text{Mo-Mo } 301.4(0)$, Mittelwert $\text{Mo-P } 246.9 \text{ pm}$, Mittelwert $\text{MoMoP } 52.4^\circ$, $\text{MoPMo } 75.2(0)^\circ$ [4]) sowie denen der analogen Arsenverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ ($\text{Mo-Mo } 3.039(2), 3.038(2) \text{ \AA}$ [10]), die aus $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ und $(\text{AsC}_6\text{H}_5)_6$ im Bombenrohr bei 180°C dargestellt wurde, so zeigt sich, dass die vergleichbaren Struktureinheiten nur unwesentliche Unterschiede aufweisen. Die P-P -Bindungslänge von III ($2.079(2) \text{ \AA}$) ist geringfügig länger als die von IV ($2.019(9) \text{ \AA}$ [8]); sie ist nahezu identisch mit der des $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}_2)[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ ($\text{P-P } 206.0(5) \text{ pm}$ [9]).

Die NMR- und IR-Daten von II und III können Tab. 1 entnommen werden.

Die P_3 -Einheit von Komplex II wird durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Quartett, Tab. 1) bewiesen.

TABELLE 1

NMR- UND IR-DATEN DER KOMPLEXE II UND III (δ in ppm, J in Hz, ν in cm^{-1})

	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^b$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\nu(\text{CO})$
II	4.21(s,Cp)	85.4(q,Cp) $^2J(\text{PC}) 1.3$ 223.9(q,CO) $^2J(\text{PC}) 1.2$	-351.5 ^c (in C_6H_6)	1995(vs), 1938(s) (in C_6H_6)
III	4.54(s,Cp)	86.5(s,Cp) 226.2(s,CO)	-42.9 (in C_7D_8)	1965(s), 1913(s) (in CH_2Cl_2)

^a C_6D_6 als Lösungsmittel. ^b II: 293 K (C_6D_6), III: 263 K ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, 2/1); ^1H , ^{13}C (TMS int.), ^{31}P (85-proz. H_3PO_4 ext.), Tieffeldverschiebung = positives Vorzeichen. ^c Vgl. dazu $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-P}_3)]$ [11]. Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Komplexe II und III: 434 mg (1.0 mmol) $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ [3a] und 124 mg (1.0 mmol) P_4 , gelöst in 30 ml Toluol, werden im verschlossenen Kolben ca. 8 h auf 110°C (Badtemperatur) erwärmt. Das Reaktionsende kann ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelt werden. Nach Abzentrifugieren des unlöslichen, braunen Niederschlags (230 mg; unlöslich in Benzol, Pentan, Aceton, Acetonitril, Dichlormethan, Ether und THF) wird die Lösung auf ca. 10 ml eingengt (das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieses Rohproduktes weist neben den Signalen von II und III noch ein schwaches bei -100 ppm auf, das einer Verbindung, die sich bisher nicht isolieren liess, zugeordnet werden muss). Man verrührt mit ca. 10 ml ausgeheiztem Florisil (Merck) und trocknet im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit. Dieses Substanzgemisch wird auf eine mit Florisil gefüllte Säule ($1.5 \times 20 \text{ cm}$) aufgebracht. Mit Toluol/Pentan (1/2) eluiert man eine gelbliche Zone, mit Toluol/Pentan (2/1) werden Spuren an $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ als rote Zone ausgewaschen und mit Dichlormethan erhält man die orange Hauptfraktion. Kristallisiert man den Rückstand der gelben Fraktion aus ca. 4 ml Pentan um, dann fallen beim Kühlen auf -30°C gelbe, flache Kristalle an II aus. Ausbeute 15 mg (2.4%). Gef.: C, 26.00; H, 1.77. $\text{C}_7\text{H}_5\text{MoO}_2\text{P}_3$ ber.: C, 27.12; H, 1.63%. Die

orangefarbene Fraktion ergibt nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum NMR-spektroskopisch reines III. Zum Umkristallisieren löst man III bei 80°C in Heptan und lässt im Ölbad im Laufe von einigen Tagen auf Raumtemperatur abkühlen. Ausbeute vor dem Unkristallisieren 100 mg (20.2%). Gef.: C, 33.10; H, 2.04 Molmasse 539, osmometrisch in CH₂Cl₂. C₁₄H₁₀Mo₂O₄P₂ ber.: C, 33.90; H, 2.03%; Molmasse 496.1.

II und III können auch aus [CpMo(CO)₃]₂/P₄ in Toluol bei 110°C unter CO-Eliminierung dargestellt werden.

Dank. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die grosszügige Förderung (Promotionsstipendium für H.S.).

Literatur

- 1 Übersichten: z.B.: (a) M.H. Chisholm und F.A. Cotton, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 356; (b) M.H. Chisholm und I.P. Rothwell, *Prog. Inorg. Chem.*, 29 (1982) 1; (c) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 319.
- 2 F.A. Cotton und R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York, 1982.
- 3 (a) R.J. Klingler, W. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3535; (b) D.S. Ginley, C.R. Bock und M.S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 85; (c) S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 221; (d) W.I. Bailey, M.H. Chisholm, F.A. Cotton und L.A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5764.
- 4 G. Becker, W.A. Herrmann, W. Kalcher, G.W. Kriechbaum, C. Pahl, C.Th. Wagner und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 413; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 501; sowie dort zit. Lit. über Phospha-alkin-Komplexe.
- 5 M. Di Vaira und L. Sacconi, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 330.
- 6 A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 61.
- 7 G. Schmid und H.-P. Kempny, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 432 (1977) 160.
- 8 C.F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3054.
- 9 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1463.
- 10 P.J. Sullivan und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 1 (1982) 1547; B. Sigwarth, Dissertation Universität Konstanz, 1983.
- 11 M. Di Vaira, L. Sacconi und P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 183.
- 12 III entsteht auch aus I und (R₂NP)₂(P₂), R = SiMe₃; E. Niecke, Bielefeld, Privatmitteilung (03.04. 1984).